



Use of salts of water soluble condensation products of naphthalene sulfonic acid and formaldehyde as an additive for inorganic binders and building materials

Patent number: EP0214412
Publication date: 1987-03-18
Inventor: PIEH STEFAN DR; WERENKA CHRISTIAN
Applicant: CHEMIE LINZ AG (AT); LENTIA GMBH (DE)
Classification:
- international: C04B24/22; C08G16/02
- european: C04B24/22N; C08G16/02B2D; C08G16/04
Application number: EP19860109840 19860717
Priority number(s): DE19853530258 19850823

Also published as:

 US4725665 (A1)
JP62046946 (A)
DE3530258 (A1)
EP0214412 (B1)
DK400686 (L)

Cited documents:

 US3277162
EP0073606
JP58061115
JP58096618

Report a data error here

Abstract not available for EP0214412

Abstract of corresponding document: **US4725665**

Use of salts of water-soluble naphthalenesulfonic acid formaldehyde condensates having a molar formaldehyde/naphthalenesulfonic acid ratio of 1.2:1 to 3:1 and an intrinsic viscosity of 0.01 to 0.15 dl/g, as an additive to inorganic binders for improving the flowability, and a structural material prepared using binders modified in this manner.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

**0 214 412
A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 86109840.8

Int. Cl. 4: C04B 24/22, C08G 16/02

Anmeldetag: 17.07.86

Priorität: 23.08.85 DE 3530258

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.03.87 Patentblatt 87/12

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: CHEMIE LINZ
AKTIENGESELLSCHAFT
St. Peter-Strasse 25
A-4020 Linz(AT) BECHFRGBITLILUNLSEAT
Anmelder: Lentia Gesellschaft mit
beschränkter Haftung
Arabellastrasse 4 Postfach 81 05 08
D-8000 München 81(DE) DE

Erfinder: Pleh, Stefan, Dr.
Forsthausstrasse 39a
A-4060 Leonding(AT)
Erfinder: Werenka, Christian
Mitterbauerstrasse 14
A-4052 Ansfelden(AT)

Verwendung von Salzen wasserlöslicher Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate als
Zusatzmittel für anorganische Bindemittel und Baustoff.

Verwendung von Salzen von wasserlöslichen
Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten mit
einem molaren Formaldehyd-Naphthalinsul-
fonsäureverhältnis von 1,2 : 1 bis 3: 1 und einer
Grenzviskosität von 0,01 bis 0,15 dl/g, als Zusatz zu
anorganischen Bindemitteln zur Verbesserung der
Fließeigenschaften, sowie ein Baustoff, der unter Ver-
wendung derart modifizierter Bindemittel hergestellt
wurde.

EP 0 214 412 A1

Verwendung von Salzen wasserlöslicher Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel und Baustoff

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Zusatzmitteln auf Basis von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten zur Verbesserung der Eigenschaften, insbesondere der Fließfähigkeit von anorganischen Bindemitteln wie z. B. Zement, Anhydrit oder Gips, sowie den damit hergestellten Baustoff.

Es ist bereits aus der US-PS 2 141 569 bekannt, daß die Fließfähigkeit von Baustoffen auf Basis von Zement durch Mittel, die auf den Zement dispergierend wirken, erhöht werden kann. Verzichtet man hingegen auf die durch das Zusatzmittel mögliche verbesserte Fließfähigkeit, so erreicht man andererseits durch geringeren Wasserzusatz zur Zementmischung bei gleichbleibender Fließfähigkeit eine Verbesserung der Festigkeiten der mit diesen Zusatzmitteln hergestellten Baumaterialien gegenüber solchen ohne verflüssigende Zusätze. Gemäß dieser Patentschrift werden derartige Betonverflüssiger durch Kondensation von aromatischen Sulfonsäuren, wie beispielsweise Naphtalinsulfonsäure, mit Formaldehyd bei 95 - 100°C unter Normaldruck erhalten, wobei ein molares Verhältnis von Formaldehyd zu Naphtalinsulfonsäure von 0,5 - 0,82 eingehalten wird. In der DE-AS 1 238 831 und in der DE-PS 2 007 603 werden Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate als Betonverflüssiger mit einem molaren Formaldehyd-Naphtalin-Verhältnis von 1 : 1 beschrieben, die durch einen mindesten 70 %igen Gehalt an Kondensaten mit mindestens 5 Naphtalinkernen charakterisiert sind, wobei in der DE-PS 2 007 603 außerdem ein Glukonat zugesetzt wird. In der Japan Kokai 1983-96618 wird ebenfalls ein Betonverflüssiger auf Naphtalin-Formaldehydbasis beschrieben, der durch Kondensation bei 100 - 140°C in Stickstoffatmosphäre bei Drucken bis zu 30 bar erhalten wird. Das molare Verhältnis von Formaldehyd zu Naphtalin wird zwar formal mit 0,8 : 1,2 beansprucht, in den konkreten Beispielen wird jedoch ein Verhältnis von 1,0 angewandt. Ferner sollen die guten Eigenschaften auf das Vorhandensein von Inertgas im Druckreaktor zurückzuführen sein. In der Japan Kokai 1983-61115 wird ein molares Formaldehyd-Naphtalin-Verhältnis von 0,7 - 1,1 bevorzugt von 0,9 - 1,05, beschrieben und darauf hingewiesen, daß ein molares Verhältnis von über 1,1 eine zu heftige Reaktion und Produkte mit schlechten Eigenschaften ergibt.

Naphtalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensate mit einem höheren molaren Formaldehyd-Naphtalin-Verhältnis von bis zu 3, die dem Zement jedoch nicht zur Erhöhung der Fließfähigkeit sondern im Gegenteil zu Verminderung der Wasser-

verlustes zugesetzt werden, sind in der US-PS 3 277 162 beschrieben. Diese sogenannten "water loss additives" werden Zementen zugesetzt, die zur Auskleidung von Bohrlöchern, beispielsweise bei der Erdölförderung, Anwendung finden. Die Wirkung der "water loss additives" beruht darauf, daß sie den Wasserverlust aus der Zementmischung in das umgebende poröse Gestein verhindern sollen, solange der Zement noch nicht abgebunden ist.

Der Stand der Technik vermittelt also einhellig die Lehre, daß Naphtalinsulfonsäureharze, die als Betonverflüssiger eingesetzt werden, ein Verhältnis von Formaldehyd : Naphtalinsulfonsäure von maximal 1 : 1 besitzen sollen, höhere Formaldehydwerte im Verhältnis zur Naphtalinsulfonsäure aber einen nachteiligen Einfluß auf die verflüssigende Wirkung besitzen. Diese bekannten Betonverflüssiger sind überdies für eine optimale Anwendbarkeit nicht ausreichend wirksam, da sie gleichzeitig den Gehalt an Luftporen im Frischbeton stark erhöhen und dadurch eine Festigkeitseinbuße des fertigen Betons bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate mit einem höheren Formaldehyd-Naphtalinsulfonsäure-Verhältnis als 1 : 1 gegenüber Harzen mit dem bisher üblichen niedrigeren Formaldehydgehalt eine wesentlich verbesserte Fließfähigkeit bei gleichzeitig deutlich verminderter Luftporeneinführung bewirken, obwohl von solchen Harzen eine verminderte Wirkung zu erwarten war.

Dies eröffnet die Möglichkeit, Verflüssiger für anorganische Bindemittel auf Basis von Naphtalinsulfonsäureharzen zu schaffen, die im Gegensatz zu den bekannten Harzen eine optimale Anwendung sowohl mit als auch ohne Ausnutzung des wassereinsparenden Effektes gestatten.

Gegenstand der Erfindung ist demnach die Verwendung von Salzen von wasserlöslichen Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten, die ein molares Verhältnis von Formaldehyd zu Naphtalinsulfonsäure von 1,2 : 1 bis 3 : 1 aufweisen und die bis zu einem Kondensationsgrad kondensiert sind, der einer Grenzviskosität von 0,01 bis 0,15 dl/g entspricht, als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel zur Erhöhung der Fließfähigkeit und gegebenenfalls der Festigkeit der daraus hergestellten Bauteile. Die Grenzviskosität bzw. der Staudinger-Index ist im Kunststoff-Handbuch, Band 1, Seite 736, Herausgeber: Vieweg und Braun, Carl Hanser Verlag 1975, definiert und wird zu Charak-

terisierung der Molmasse der Polykondensats herangezogen. Die Bestimmung erfolgte gemäß DIN 51562 im Ubbelohde-Kapillaviskosimeter in 1 n Natriumnitratlösung bei 30°C.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung liegt vor allem in der erhöhten Fließfähigkeit der anorganischen Bindemittel, ohne daß zusätzlich Luftporen eingeführt und damit die Festigkeit reduziert wird. Dadurch wird einerseits der problemlose Transport von Bindemittelgemischen insbesondere durch Rohrleitungen gewährleistet, andererseits können auch schwer zugängliche und enge Stellen vollkommen ausgefüllt und größere ebene Flächen selbstnivellierend vergossen werden. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß bei Verwendung des erfindungsgemäßen Zusatzmittels die für die Verarbeitung notwendige Fließfähigkeit der Mischung bereits mit geringerem Wasserzusatz erreicht wird, wodurch der ausgehärtete Baustoff eine höhere Festigkeit besitzt. Ist für den speziellen Einsatz die erhöhte Festigkeit jedoch nicht erforderlich, so kann bei Verwendung des erfindungsgemäßen Zusatzmittels durch Einsparung von Bindemittel und erhöhtem Anteil an Zuschlagstoffen ein wirtschaftlich günstigerer Baustoff bei gleicher Festigkeit erhalten werden. Entsprechend den gegebenen Anforderungen wird es demnach möglich, je nach geforderter Fließfähigkeit und Festigkeit ein Bindemittelgemisch von optimaler Wirtschaftlichkeit zu erhalten.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der erfindungsgemäßen Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydharze ergibt sich auch daraus, daß die Frühfestigkeiten von Bindemitteln, denen derartige Harze zugesetzt werden, wesentlich höher liegen als jene vergleichbarer Bindemittel mit herkömmlichen Verflüssigern. Als anorganische Bindemittel sind alle in der Bauindustrie verwendeten Stoffe wie beispielsweise Zemente, Putz- und Mauerbinder, hydraulische Kalk, Luftkalk, Baugips, Anhydritbinder, Magnesitbinder, Mischbinder, (Mischung von hydraulischem Bindemittel mit puzzolanischen Stoffen, wie z.B. Flugasche oder mikroporöse Silica) zu verstehen, die mit oder ohne Zuschlagstoffen, wie z.B. Sand unterschiedlicher Körnung, sowie mit oder ohne weiteren Zusatzmitteln mit Wasser angesetzt werden und nach ihrer Aushärtung einen stabilen Bauteil bzw. eine stabile Verbindung von vorgefertigten Bauteilen ergeben.

In der praktischen Anwendung der Erfindung werden naphtalinsulfonsäure-Formaldehydharze bevorzugt mit einem molaren Formaldehyd-Naphtalinsulfonsäureverhältnis von 1,3 : 1 bis 3,0 : 1 eingesetzt, da hier optimale Ergebnisse hinsichtlich Verflüssigung und Festigkeit erzielbar sind.

Bevorzugt werden solche Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydharze verwendet, die bis zu einem Kondensationsgrad kondensiert werden, der einer Grezviskosität von 0,02 bis 0,10 dl/g entspricht.

Die erfindungsgemäßen Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydharze werden dem Bindemittelgemisch bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.% des festen Harzes, bezogen auf den Bindemittelgehalt zugesetzt. Ein Zusatz von 0,2 bis 1,5 Gew.% ist dabei besonders bevorzugt, da in diesem Bereich eine ausgezeichnete verflüssigende Wirkung erreicht wird, ohne daß allzu hohe Mengen des Harzes angewendet werden müssen. Das Naphtalin-Formaldehydharz kann dem Bindemittelgemisch sowohl in fester Form als auch in Lösung zugesetzt werden.

Vorteilhafterweise werden solche Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydharze als Verflüssiger für anorganische Bindemittel verwendet, die dadurch hergestellt werden, daß in einer ersten Reaktionsstufe Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure sulfoniert wird. Das dabei entstehende Wasser wird gleichzeitig durch azeotrope Destillation mit Benzin aus dem Sulfonierungsgemisch entfernt. Dadurch ist es möglich, mit annähernd molaren Schwefelsäuremengen das Auslangen zu finden. Ein molares Verhältnis Schwefelsäure zu Naphtalin von 0,9 bis 1,1 wird besonders bevorzugt.

Anschließend wird die entstandene Naphtalinsulfonsäure mit überschüssigem Formaldehyd kondensiert, wobei sowohl bei Atmosphärendruck als auch bei Überdruck, bevorzugt bei Drucken von 2,5 bis 11 bar, gearbeitet werden kann. Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt bei 110 bis 160°C. Die Errichtung einer Inertgasatmosphäre in der Druckzone ist nicht erforderlich. Nach der Kondensation wird auf einen pH-Wert zwischen 7,5 und 11 gestellt, wobei beispielsweise die Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze gebildet werden. Die erhaltene Harzlösung wird entweder als solche eingesetzt oder gegebenenfalls im Sprühtrockner zur Trockene eingedampft, wobei das Harz als trockenes Pulver mit einem Wassergehalt von maximal 10 % anfällt.

Die vorliegende Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Herstellung des Zusatzmittels:

300 g geschmolzenes 98 %iges Naphtalin - (2,29 Mol) wurden in einem Kessel mit Rührwerk und einer Vorrichtung zur azeotropen Destillation von Reaktionswasser vorgelegt. Bei 120°C wurden 237 g H₂SO₄ 96 %ig unter Rühren innerhalb von 30 Minuten eingetragen. Nach Erreichen einer Sufo-

nierungstemperatur von 160°C wurde das gebildete Reaktionswasser mit Benzin azeotrop abdestilliert. Nachdem das gesamte Reaktionswasser aus dem Sulfonierungsgemisch entfernt war, wurde das Schleppmittel abdestilliert und das Reaktionsgemisch auf 120°C abgekühlt. Nach dem Eintragen von 292 g H₂O wurde der Kessel mit der abgekühlten Sulfonsäure dicht verschlossen und anschließend während einer Stunde bei 120°C und einem Druck von 1 -3 bar 233,5 g Formalin 36 %ig eingetragen. Die Gesamtmenge Formaldehyd zu Naphtalin entsprach einem molaren Verhältnis von 1,22 : 1. Anschließend wurde auf 140°C erwärmt, wobei sich

ein Druck von 4,5 bar einstellte und bis zu einem Kondensationsgrad gerührt, der einer Grenzviskosität von 0,04 dl/g in 1 n NaNO₃ bei 30°C entsprach. Daraufhin wurde entspannt, mit 360 g Wasser verdünnt und auf 80°C abgekühlt. Das saure Harz wurde mit ca. 200 g NaOH 50 %ig auf pH 8,0 gestellt und bei Raumtemperatur abgefüllt. Die Konzentration der Lösung an Naphtalin-Formaldehydharz betrug 40%.

Harze eines anderen Formaldehyd-Naphtalin-sulfonsäureverhältnisses können auf analoge Weise hergestellt werden. Die Mengenverhältnisse sind in nachfolgender Tabelle angegeben.

Tabelle 1: Herstellung des Zusatzmittels

Beispiel	Formaldehyd/ Naphtalin (Mol/Mol)	Formalin 36 % (g)	Wasser (g)	
			vor der Kondensation	nach
1	1,22	233,5	292	360
2	1,30	248,8	280	364
3	1,50	287	273	380
4	2,00	383	239	405
5	2,50	477,5	205	411
6	3,00	574	170	450
7-16	1,50	287	273	380
17	1,22	233,5	292	364
18-20	1,50	287	273	380

Herstellung der Betonmischung:

In einem 85 l Eirich-Zwangsmischer wurden

20,23 kg Rundkorn 0 -4 mm

7,95 kg Rundkorn 4 -8 mm

6,18 kg Rundkorn 8 -16 mm

9,71 kg Rundkorn 16 -32 mm

7,04 kg Zement PZ 275 H (Perlmöser Zementwerke, Werk Kirchbichl)

in getrocknetem Zustand 30 Sekunden vorgemischt, dann 2,60 kg Wasser zugesetzt und nach weiteren 30 Sekunden Mischdauer weitere 1,20 kg Wasser zugesetzt und noch 1 Minute gemischt.

Anschließend wurden 49,3 g des Zusatzmittels (als 40 %ige Lösung), entsprechend einem Gehalt von 0,28 Gew.%, berechnet als Festsubstanz auf den Zementgehalt, zugesetzt und eine weitere Minute gerührt. Das Wasser-Zementverhältnis betrug 0,545, der Zementgehalt 300 kg/m³ Frischbeton.

Nullprobe:

Zum Vergleich der verbesserten Eigenschaften der obigen Mischung wurde analog dazu eine Betonmischung angesetzt, jedoch ohne Zugabe des Zusatzmittels. An der erhaltenen Betonmischung wurden entsprechend DIN 1048, Blatt 1 die folgenden Eigenschaften gemessen:

a) Ausbreitmaß in cm als Maß für die Fließfähigkeit, gemessen 1 Minute nach Beendigung des Mischvorganges,

b) Druckfestigkeit nach 18 Stunden und nach 28-Tagen, (Probewürfel mit 15 cm Kantenlänge),

c) Luftporengehalt nach dem Druckausgleichsverfahren

Die Meßdaten sind gemeinsam mit jenen der Beispiele 2 -6 in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Beispiele 2 -6:

Das erfindungsgemäße Zusatzmittel wurde jeweils analog zu Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch, wie in Tabelle 1 angegeben, unterschiedliche Mengen Formalin eingesetzt wurden, sodaß sich die in Tabelle 1 angeführten verschiedenen molaren Verhältnisse von Formaldehyd zu Naphthalin

im fertigen Harz ergaben. Weitere Unterschiede zu Beispiel 1 sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefaßt -die Menge des zugesetzten Wassers sowohl vor als auch nach der Kondensation. Der Harzgehalt der erhaltenen wäßrigen Lösungen lag bei 40 Gew.%.
5

Die Herstellung und Prüfung der Betonmischungen erfolgte ebenfalls analog zu Beispiel 1, wobei in Beispiel 5 das Harz, nach Sprühtrocknung, in fester Form zugesetzt wurde.
10

Die Meßdaten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

15

Tabelle 2: Eigenschaften des Betons

300 kg PZ 275/m³, Wasser-Zementwert: 0,545

0,28 % Zusatzmittel

Beispiel	Formaldehyd/ Naphthalin (Mol/Mol)	Ausbreitmaß (cm)	Druckfestigkeit		Luftporen (%)
			18h	18 Tage	
Nullprobe	-	33,5	9,7	37,1	1,1
1	1,22	60	10,8	37,5	1,1
2	1,30	59	10,5	38,1	1,0
3	1,50	61	10,2	38,0	0,9
4	2,00	62	10,4	39,9	0,9
5	2,50	59	10,5	40,0	1,0
6	3,00	59	10,3	40,2	1,0

Beispiele 7 -10:

Das erfindungsgemäße Zusatzmittel wurde jeweils analog zu Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit einem molaren Verhältnis von Formaldehyd zu Naphthalin von 1,50, wobei die in Tabelle 1 angeführten Verfahrensbedingungen eingehalten wurden. Die Herstellung und Prüfung der Betonmischung erfolgte analog zu Beispiel 1, jedoch mit

dem Unterschied, daß statt PZ 275 ein PZ 375 der Fa. Gmundner Zementwerke H. Hatschek mit 420 kg/m³ Frischbeton eingesetzt, daß die Menge des Zusatzmittels von 0,02 bis 10 Gew.%, bezogen auf den Zementgehalt, variiert und daß unterschiedliche Wasser-Zementwerte (W/Z-Wert) angewendet wurden. Die Ergebnisse der Betonprüfung sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Das Ausbreitmaß vor Zugabe des Zusatzmittels betrug bei einem Wasser-Zementwert von 0,475 44 cm.
40
45
50

55

5

Tabelle 3: Eigenschaften des Betons
420 kg PZ 375/m³

Beispiel	W/Z-Wert	Zusatz- mittel (%)	Ausbreit- maß (cm)	Druckfestigkeit (MPa)		Luftporen (%)
				18 h	28 Tage	
7	0,475	0,02	49	13,5	45,6	unter 0,9
8	0,475	0,05	54	17,5	45,9	unter 0,9
9	0,34	5,0	60	18,2	55,1	2,0
10	0,34	10,0	58	7,0	50,8	2,4

2,83 kg Rundkorn 4 -8 mm

Beispiel 11:

15,61 kg Rundkorn 8 -16 mm

Um die durch die Verwendung des Zusatzmittels mögliche Wassereinsparung und die sich daraus ergebende erhöhte Festigkeit bei gleichbleibender Fließfähigkeit aufzuzeigen, wurde

folgende Betonmischung:

11,06 kg Portlandzement PZ 275 H

7,57 kg Rundkorn 0 - 1 mm

18,26 kg Rundkorn 1 -4 mm

20 25,07 kg Rundkorn 16 -32 mm

25 mit einem Zementgehalt von 300 kg/m³ Festbeton analog zu Beispiel 1, jedoch mit einem Zusatz von 0,8 % des Verflüssigers sowie einem Wasser-Zementwert von 0,436 (130,7 l Wasser/m³ Beton) hergestellt. Analog dazu wurde eine Vergleichsprobe mit gleichem Zementgehalt und annähernd gleicher Festigkeit, jedoch ohne Verflüssiger und mit einem Wasser-Zementwert von 0,533 (160 l Wasser/m³ Beton) hergestellt.

30 Folgende Materialwerte wurden erhalten:

	Wasser-Ze- mentwert	Ausbreitmaß (cm)	Druckfestigkeit (MPa)	
			18 h	28 Tage
kein Zusatz	0,533	42,0	9,15	38,1
0,8 % Zusatz- mittel	0,436	42,5	14,40	44,5

11,89 kg Rundkorn 8 -16 mm

Beispiel 12:

26,85 kg Rundkorn 16 -32 mm

45 6,05 kg Wasser,

Um die durch die Verwendung des Zusatzmittels mögliche Zement einsparung bei annähernd gleicher Festigkeit und gleicher Fließfähigkeit aufzuzeigen, wurde analog zu Beispiel 1, jedoch mit folgendem Mischungsverhältnis:

11,01 kg Portlandzement PZ 275 H

19,49 kg Rundkorn 0 -1 mm

4,34 kg Rundkorn 1 -4 mm

6,51 kg Rundkorn 4 -8 mm

60 eine Betonmischung mit einem Zementgehalt von 298 kg/m³ Festbeton, einem Wasser-Zementwert von 0,55 (163,9 l Wasser/m³ Festbeton), mit 0,52 % des Verflüssigers und einem Ausbreitmaß von 50 cm hergestellt. Analog dazu wurde eine Vergleichsprobe ohne Zusatzmittel hergestellt, bei der zur Erzielung der gleichen Endfestigkeit ein erhöhter Zementwert von 357 kg Zement/m³ Festbeton eingestellt wurde. Zur Erzielung des gleichen Wasser-Zementwertes wurden 196,4 l Wasser/m³ Festbeton zugesetzt.

55

Folgende Materialwerte wurden erhalten:

	kg Zement/ m ³ Beton	Wasser-Ze-Ausbreitmaß mentwert (cm)		Druckfestigkeit (MPa) 18 h 28 Tage
kein Zusatz	357	0,55	50	9,25 40
0,52 % Zusatzmittel	298	0,55	50	11,65 40

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wird bei Verwendung des Zusatzmittels trotz des geringeren Zementgehaltes eine deutliche Erhöhung der Frühfestigkeit erreicht.

Beispiel 13 -16

Um den Einfluß des Kondensationsgrades des Zusatzmittels auf die Fließfähigkeit von Zementmörteln aufzuzeigen, wurden Zusatzmittel analog zu Beispiel 1 hergestellt, wobei jedoch ein

15 molares Verhältnis von Formaldehyd zu Naphtalin von 1,50 eingestellt und jeweils bis zu der in Tabelle 4 angegebenen Grenzviskosität kondensiert wurde. Das Ausbreitmaß als Maß für die Fließfähigkeit wurde nach ÖNORM B 3310 (Juni 1980), Punkt 6.6.3.2 und 6.6.3.3 an einem Zementmörtel aus Portlandzement PZ 375 (Gmunden) mit einem W/Z-Wert von 0,50 unter Zugabe von 0,8 % des Zusatzmittels bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte sind ebenfalls in Tabelle 4 weidergegeben.

Tabelle 4:

Beispiel	Grenzviskosität (dl/g)	Ausbreitmaß (cm)
13	0,017	16
14	0,034	27,5
15	0,104	15
16	0,15	14

Das Ausbreitmaß eines analogen Zementmörtels ohne Zusatzmittel betrug 13 cm.

Beispiel 17:

45- Teile synthetischer Anhydrit wurden 55 Teilen Zuschlag (Rundkorn 0 -4 mm) vorgemischt, mit 17 Teilen Wasser, in dem 0,45 Teile Kaliumsulfat und 0,17 Teile des Zusatzmittels gemäß Beispiel 1 gelöst waren, versetzt und 90 Sekunden intensiv gemischt, wobei ein Wasser-Anhydritverhältnis von 0,377 eingestellt wurde.

45 Analog dazu wurde eine Anhydritmischung angesetzt, jedoch ohne Zugabe des Zusatzmittels, sowie zur Erreichung der analogen Fließfähigkeit mit einem Wasser-Anhydritverhältnis von 0,601.

50 Das Ausbreitmaß in cm als Maß für die Fließfähigkeit, sowie die Biegezug- und Druckfestigkeit (4 x 4 x 16 cm Prismen) wurden nach DIN 1164, Blatt 5 und 7 bestimmt.

Folgende Materialwerte wurden erhalten:

55

	Wasser/ Anhydrid	Ausbreit- maß (cm)	Druckfestig- keit (MPa) 28 Tage	Biegezugfestig- keit (MPa) 28 Tage
kein Zusatz	0,601	20	8,97	3,22
0,38 % Zu- satzmittel	0,377	20	37,50	8,26

Beispiel 18:

225 g Portlandzement PZ 275 (Permooser Zementwerke, Kirchbichl) mit einem Blaine-Wert von 3200 cm²/g, 225 g Microsilica^(R) (ein Super-Puzzolan der Fa. Eicen mit 85 -98 % SiO₂ und einer Oberfläche von 20m²/g), 450 g Feinsand und 900 g Grobsand (lt. ÖNORM B3310) wurden trocken vorgemischt, entsprechend einem Wasser-Bindemittelwert (W/B-Wert) von 0,9 mit 405 ml Wasser versetzt und 5 Minuten im Norm-Mörtelmischer gerührt, wobei ein sehr steifer und bröckeliger Zementmörtel erhalten wurde.

Analog dazu wurde ein Zementmörtel mit einem Zusatz von 5,4 g des erfindungsgemäßen Zusatzmittels (1,22 % bezogen auf das Bindemittel) hergestellt, der sehr gut homogenisierbar war.

Analog dazu wurde weiters ein Zementmörtel mit einem Zusatz von 5,4 g des Zusatzmittels, jedoch mit nur 215 ml Wasser hergestellt, der ebenfalls sehr gut homogenisierbar war.

Folgende Werte, gemessen nach ÖNORM B 3310, die verbesserte Fließfähigkeit, bzw. bei gleicher Fließfähigkeit die verbesserten Festigkeiten des Baustoffs nach 18 Stunden (4 x 4 x 16 cm Probekörper):

	W/B-Wert	Ausbreitmaß (cm)	Biegezug- festigkeit 18 h (MPa)	Druck- festigkeit
kein Zusatz	0,9	13,1	1,1	2,9
1,22 % Zusatzmittel	0,9	21,2	1,1	2,1
1,22 % Zusatzmittel	0,478	13,1	2,47	8,55

Beispiel 19:

Analog zu Beispiel 18 wurden 225 g Portlandzement PZ 375 (Fa. Hatschek, Gmunden), 225 g Steinkohlenflugasche, 450 g Feinsand, 900 g Grobsand und 205 ml Wasser (W/B-Wert: 0,45) im

Mörtelmischer homogen verrührt. Eine analoge Mischung wurde unter Zusatz von 1,8 g des erfindungsgemäßen Zusatzmittels (0,4 % bezogen auf das Bindemittel) hergestellt.

Folgende Werte für die verbesserte Fließfähigkeit, sowie für die Biegezug- und Druckfestigkeiten nach 7 Tagen wurden gemessen:

	W/B-Wert	Ausbreitmaß (cm)	Biegezug- festigkeit 7 Tage (MPa)	Druck- festigkeit 7 Tage (MPa)
kein Zusatz	0,45	13,5	4,8	25,7
0,4 % Zusatzmittel	0,45	18,2	4,3	23,3

Beispiel 20:

Analog zu Beispiel 18 wurden 450 g hydraulischer Kalk (Trassit[®], Steirische Montanwerke), 450 g Feinsand und 900 g Grobsand mit 225 g Wasser (W/B-Wert: 0,5) zu einem homogenen Mörtel

15 vermischt. Analog dazu wurde eine Mörtelmischung unter Zusatz von 1,2% des erfindungsgemäßen Zusatzmittels, bezogen auf den Kalk, hergestellt.

20 Folgende verbesserte Werte für Ausbreitmaß und Festigkeiten nach 7 Tagen (ÖNORM B 3310) wurden gemessen:

	W/B-Wert	Ausbreitmaß (cm)	Biegezug- festigkeit 7 Tage (MPa)	Druck- festigkeit 7 Tage (MPa)
kein Zusatz	0,5	11,5	0,91	4,9
1,2 % Zusatzmittel	0,5	19,5	1,6	6,4

Ansprüche

1. Verwendung von Salzen von wasserlöslichen Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten, die ein molares Verhältnis von Formaldehyd zu Naphtalinsulfonsäure von 1,2 : 1 bis 3 : 1 aufweisen und die bis zu einem Kondensationsgrad kondensiert sind, der einer Grenzviskosität von 0,01 bis 0,15 dl/g entpricht, als Zusatzmittel für anorganische Bindemittel zur Erhöhung der Fließfähigkeit und gegebenenfalls der Festigkeit der daraus hergestellten Bauteile.

2. Verwendung von Salzen von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein molares Verhältnis von Formaldehyd zu Naphtalinsulfonsäure von 1,3 : 1 bis 3 : 1 vorliegt.

3. Verwendung von Salzen von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie bis zu einem Kondensationsgrad kondensiert sind, der einer Grenzviskosität von 0,02 bis 0,10 dl/g entspricht.

35 4. Verwendung von Salzen von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie dem anorganischen Bindemittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf Bindemittelgehalt, zugesetzt werden.

40 5. Verwendung von Salzen von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie dem anorganischen Bindemittel in einer Menge von 0,2 bis 1,5 Gew.% bezogen auf den Bindemittelgehalt, zugesetzt werden.

45 6. Verwendung von Salzen von Naphtalinsulfonsäure-Formaldehydkondensaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch Sulfonierung von Naphtalin mit konzentrierter Schwefelsäure bei einem molaren Verhältnis von Schwefelsäure zu Naphtalin von 0,9 bis 1,1 unter gleichzeitiger Entfernung des entstehenden Wassers durch azeotrope Destillation mit Benzin und anschließende Kondensation der entstandenen Naphtalinsulfonsäure mit Formaldehyd bei einer Temperatur von 110 bis 160°C und einem Druck von 2,5 bis 11 bar hergestellt wurden.

7. Baustoff auf Basis eines anorganischen Bindemittels mit erhöhter Fließfähigkeit, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem wasserlöslichen Salz eines Naphthalinsulfonsäureformaldehydharzes mit einem molaren Verhältnis von Formaldehyd zu Naphthalinsul-

fonsäure von 1,2 : 1 bis 3 : 1 und einem Kondensationsgrad entsprechend einer Grenzviskosität von 0,01 bis 0,15 dl/g als Verflüssiger.

8. Baustoff nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet daß der Gehalt an dem Salz des Naphthalinsulfon säureharzes 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf den Bindemittelgehalt, beträgt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

10



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86.10 9840

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, A	US-A-3 277 162 (R. CH. JOHNSON) * Anspruch 1; Spalte 3, Zeilen 17-20 *	1, 2, 4, 5	C 04 B 24/22 C 08 G 16/02
A	--- EP-A-0 073 606 (DIAMOND SHAMROCK) * Zusammenfassung *		
D, A	--- PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, Band 7, Nr. 147 (C-173)(1292), 28. Juni 1983; & JP-A-58 61 115 (SANYO KASEI KOGYO K.K.) 12. April 1983		
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, Band 99, Nr. 18, 1983, Seite 311, Nr. 145082g, Columbus, Ohio, US; & JP-A-58 96 618 (NIPPON SODA CO., LTD.) 08.06.1983 (Kat. D) -----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 04 B 24/00 C 08 G 16/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 01-12-1986	Prüfer DAELEMEN P.C.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.